DIE ELEKTROCHEMISCHE OXYDATION VON BENZOLDERIVATEN MIT UNGESÄTTIGTER, :: ALIPHATISCHER SEITENKETTE. ::

INAUGURAL-DISSERTATION

(in verkürzter Fassung)

zur

Erlangung der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

ARNOLD CHRISTEN
aus ITINGEN (Baselland)

Société Générale d'Imprimerie
MULHOUSE-BELFORT-PARIS

DIE ELEKTROCHEMISCHE OXYDATION VON BENZOLDERIVATEN MIT UNGESÄTTIGTER, :: ALIPHATISCHER SEITENKETTE. ::

INAUGURAL-DISSERTATION

(in verkürzter Fassung)

zur

Erlangung der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

ARNOLD CHRISTEN
aus ITINGEN (Baselland)

Société Générale d'Imprimerie
MULHOUSE-BELFORT-PARIS

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. F. Fichter und Dr. H. Rupe.

Basel, den 23. Mai 1924.

Prof. Dr. F. Zschokke,
Dekan.

Herrn Arnold Christen wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 23. Mai 1924 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 23. Mai 1924 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. *in der Anstalt für anorganische Chemie der Universität Basel;*
2. *in der Universitätsbibliothek Basel;*
3. *in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.*

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

SEINEN LIEBEN ELTERN

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548816_0108

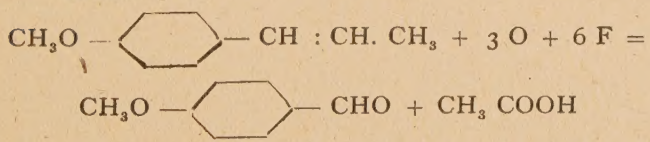
Es war mir die Aufgabe gestellt, die Einwirkung des elektrolytischen Sauerstoffs auf die Doppelbindung von Benzolderivaten mit ungesättigter Seitenkette, wie ***Anethol, Isoeugenol*** *und* ***Isosafrol*** *zu untersuchen.*

ELEKTROCHEMISCHE OXYDATION DES ANETHOLS.

Damit die Elektrolyse Erfolg haben soll, wurden mœglichst die Bedingungen gewæhlt, die beim rein chemischen Verfahren die besten sind. Man ahmte zunæchst die chemische Oxydation nach. Sie soll **Anissæure, Anisaldehyd,** und **Methoxyphenylglyoxylsæure** geben. **(Carelli. Gazz.** 20. 693, **Beilstein** II. 1771). Hiezu sind offenbar nœtig grosse Volumina verdünnter alkalischer Lœsung, aber nur wenig energische Oxydationswirkung ; d. h. grosse Anode, geringe Stromdichte, Anodenmaterial mœglichst ohne Ueberspannung, vielleicht Graphit. In saurer Lœsung riskiert man Polymerisation des Anethols zum sogenannten Anisoin, ferner Verseifung der CH_3O Gruppe. Untersuchungen von **W. Dietrich,** Helv. VII. 131 (1924) haben bewiesen, dass die CH_3O-Gruppe entmethyliert werden kann, aber nur in beschrænktem Masse und am wenigsten dann, wenn die p. Stelle besetzt, also p. Chinonbildung ausgeschlossen ist.

Oxydationsgleichungen.

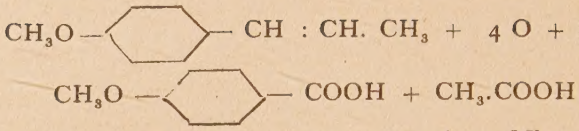
I. **Anisaldehyd.**



148 gr. Anethol----6 F = 6. 1609 = 9654 Amp. Min.
= 160,9 Amp. St.
5,92 gr. Anethol----386,1 Amp. Min. = 6,43 Amp. St.

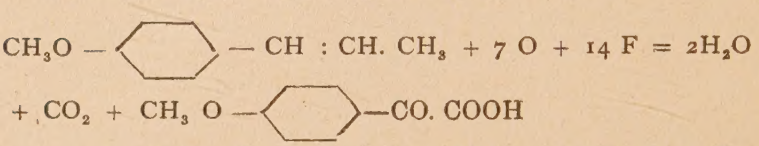
Da für die einzelnen Versuche $^1/_{25}$ Mol. = 5,92 gr. angewendet werden soll, betrægt die theoretisch notwendige Strommenge zur Oxydation 6,43 Amp. St.

II. **Anissæure.**



148 gr. Anethol---8 F = 8 . 1609 = 12872 Amp. Min.
= 214,53 Amp. St.
5,92 gr. Anethol = 8.58 Amp. St.

III. **Methoxyl-phenylglyoxylsæure.**



148 gr. Anethol--14 F = 22526 Amp. Min. = 375.43 Amp. St.
5,92 gr. Anethol-- 14,93 Amp. St.

Es sei schon hier bemerkt, dass diese Sæure bei den Elektrolysen nicht beobachtet wurde.

A. Elektrochemische Oxydation des Anethols an Graphitanode in alkalischer Suspension.

Zu diesen Versuchen diente ein mit Kork verschliessbarer Elektrolysierstutzen. In dem Korkstopfen waren eingepasst die Stopfbüchse eines Bleirührers, der als Kathode wirkte und eine als Anode dienende Graphitplatte. Graphit schien für die gesuchte Schwæchung der Oxydationskraft geeignet. Folgendes waren die Versuchsbedingungen :

Graphitanode :	45 cm^2 Oberflæche.		
Kathode :	Bleirührer	Strommenge :	15-45 Amp. St.
Flüssigkeitsmenge	300 cm^3	Int.	3 Amp.
Anethol :	5,92 gr.	D. A.	0,069 Amp/cm^2
2n.NaOH	20 cm^3		
Glaubersalz :	40 gr.		

Bei Vorversuchen unter solchen Bedingungen gelang die Bildung des Anisaldehyds und der Anissæure, allerdings ohne Erreichung einer der Strommenge entsprechenden Ausbeute. Das gewæhlte Anodenmaterial zeigte in der Folge einen grossen Nachteil. Die Graphitplatte wurde stark angegriffen und erwies sich durch die Eigenschaft, des Anethol zu verschlucken, als ungeeignet. Trotzdem die verwendete Graphitanode nach der

Elektrolyse jeweils mit Aether extrahiert wurde, war stets ein grosser Gewichtsverlust an Stoff zu verzeichnen, am meisten dann, wenn eine neue Platte eingesetzt wurde. Durch die starke Korrosion wurde diese mit jedem folgenden Versuch immer dünner und der stoffliche Gewichtsverlust nahm successive ab, was aus den Zahlen folgender Versuchsserien ersichtlich ist.

Versuch	Angew. Anethol	Strom-menge	Int.	D. A.	Flüssig-keits-Menge	NaOH 2n.	Glauber-salz	Reg. Anethol + Aldehyd	Säure
	gr.	Amp. St.	Amp.	Amp./cm²	cm³	cm³	gr.	gr.	gr.
1	5,92	15	3	0,07	300	20	40	0,19	0,45
2	»	30	»	»	»	»	»	1,80	0,05
3	»	45	»	»	»	»	»	2,30	0,05

Die Temperatur betrug ca. 50°.

Für die 3 Versuche diente dieselbe Graphitplatte, die für den Versuch 1 neu eingesetzt worden war. Eine analog ausgeführte zweite Versuchsserie bestætigt ebenfalls das oben gesagte.

Versuch	Angew. Anethol	Strom-menge	Int.	D. A.	Flüssig-keits-Menge	NaOH 2n.	Glauber-salz	Reg. Anethol + Aldehyd	Säure
	gr.	Amp. St.	Amp.	Amp./cm²	cm³	cm³	gr.	gr.	gr.
4 Neue Anode	5,92	24	3	0,07	300	20	40	0,22	0,05
5	»	36	»	»	»	»	»	1,17	0,10
6	»	48	»	»	»	»	»	1,68	0,06

Die Temperatur betrug ca. 50°.

Durch Schütteln des nach der Elektrolyse braun gefærbten Oeles mit Natriumbisulfitlœsung ergaben sich bloss einige Kristællchen der Aldehydbisulfitverbindung. An Hand dieser Tatsache wurde nun versucht, die Ausbeute an Aldehyd und Sæure zu verbessern, durch Erhœhung des Anetholzusatzes zum Elektrolyten, so dass ein von Graphit unabsorbierter Ueberschuss an Anethol für die Oxydation disponibel blieb. Das Resultat eines solchen Versuchs war in der Tat günstiger.

Versuch 7 :

Anethol	12 gr.
NaOH 2n	20 gr.
Glaubersalz	60 gr.
Flüssigkeitsmenge	500 cm³
Anoden Oberfl.	45 cm²
Int.	3 Amp.
Dichte	0,07 Amp/cm²
Strommenge	25 Amp. St.

Ausbeute :

reg. Anethol + Aldehyd	8,39 gr.
Sæure	0,32 gr.
Aldehyd-Bisulfit	0,75 gr.

Bei allen Graphitversuchen waren weder Phenole noch Brenzkatechin noch sonstige Abbauprodukte nachweisbar.

Für die Mœglichkeit der elektrochemischen Oxydation des Anethols war dies ein günstiges Resultat, was mich veranlasste, die unpraktische Graphitanode zu verlassen und mit dem Anethol Oxydationsversuche an Metallanoden und zwar im Bleihafen vorzunehmen.

B. Elektrochem. Oxydation des Anethols im Bleihafen.

Elektroden : **Anode :** Bleihafen mit Bleidioxydschicht
Kathode : Bleirührer.

Elektrolyt :

Dem Elektrolyten, der das Anethol in Suspension enthielt, wurden zum Alkalischmachen Soda und um die Leitfæhigkeit zu erhœhen Glaubersalz zugesetzt.

Zunæchst galt es, eine brauchbare Stromdichte herauszubekommen. Versuche mit Stromdichten von 0,01 Amp./cm² verliefen stets ungünstig wegen Bildung von brenzkatechinartigen Kœrpern und harziger Oele (s. folg. Tabelle, Vers. 8).

Stromdichten von 0,005 und 0,0025 lieferten weit bessere Resultate, wobei die Versuche 13 und 22 mit maximaler Ausbeute hervorzuheben sind. Aus der Tabelle ist der Verlauf für die Bildung des Aldehyds und der Sæure ersichtlich. Die Bildung des Aldehyds erreicht mit Versuch 12 und 13 ihr Maximum, um daraufhin zu Gunsten der Sæurebildung wieder abzunehmen. Durch successive Erhœhung der Strommenge trat mit Versuch 21 die Bildung von brenzkatechinartigen Kœrpern, im Folgenden kurz als « Brenzkatechin » bezeichnet, ein, welche mit jedem folgenden Versuch etwas zunahm. Bei der Versuchsreihe mit halb so hoher Stromdichte, 0,0025, wurde auch bei den længsten Versuchen kein Brenzkatechin gebildet. Leider sind aber die Ausbeuten nicht proportional der Strommenge und viele analog ausgeführten Versuche konnten der Tabelle gar nicht eingereiht werden, da ihre Zahlenwerte von der Norm stark abwichen. Der Grund dieser schon mehrfach beobachteten Abweichung beim Arbeiten im Bleihafen war umso unerklærlicher, als bei allen Versuchen streng darauf geachtet wurde, genau dieselben Bedingungen innezuhalten. Vor jedem Versuch wurde der Bleihafen mittels Stahlbürsten blank gescheuert, um dann immer wieder gleich lang und gleich stark voroxydiert zu werden. Aber die Unregelmæssigkeit der Ausbeuten bestand trotzdem. Allerdings war es noch mœglich, dass das Rührwerk, welches variierende Tourenzahlen zeigte, durch teils stærkere, teils

schwächere Emulsion des Anethols im Elektrolyten, Schuld daran tragen kœnnte. Um die weitestgehende Verteilung der Anetholtrœpfchen im Elektrolyten zu sichern, wurde die **Rührelektrolyse** durch die **Schüttelelektrolyse** ersetzt. Zu diesem Zwecke diente ein auf einer starken Schüttelmaschine aufgeschnalltes, eigens gebautes Bleigefæss. Es war zylindrisch, wirkte als Anode

Versuch	Angew. Anethol	Strommenge	Int.	D. A.	Flüssigkeits-Menge	Soda 2n.	Glaubersalz	Aldehyd. Bisulfit	Säure	Brenzkatechin Pb. Salz
	gr.	Amp. St.	Amp.	Amp./cm²	cm³	cm³	gr,	gr.	gr.	gr.
8	5,92	24	3	0,016	250	50	10	0,12	0,29	0,49
9	»	17,2	1	0,005	»	40	20	0,07	1,46	0,32
10	»	3,1	»	»	»	»	»	0,44	0,05	—
11	»	5	»	»	»	»	»	1,39	0,23	—
12	»	7,2	»	»	»	»	»	1,58	0,27	—
13	»	10,2	»	»	»	»	»	1,55	1,63	—
14	»	14,2	»	»	»	»	»	0,81	1,67	0.06
15	»	15	»	»	»	»	»	0,90	1,77	0,21
16	»	15,2	»	»	»	»	»	0,54	1,42	0,26
17	»	19,4	»	»	»	»	»	0,18	1,39	0,36
18	»	6,5	0,5	0,0025	250	40	20	—	Spuren	—
19	»	8,3	»	»	»	»	»	0,31	0,13	—
20	»	9,5	»	»	»	»	»	0,74	0,36	—
21	»	10,5	»	»	»	»	»	0,52	0,59	—
22	»	11,3	»	»	»	»	»	1,87	2,15	—
23	»	15	»	»	»	»	»	0,23	0,99	—
24	»	20	»	»	»	»	»	0,16	1,93	—
25	»	20,9	»	»	»	»	»	0,89	1,77	—

Die Temperatur betrug 20 bis 30 Grad.

und war an beiden Enden mit einer tubulierten Oeffnung versehen, durch welche hindurch ein mit Gummistopfen isolierter Bleistab als Kathode führte, auf dem zur Brechung der Flüssigkeit noch gegen die Mitte hin 2 Scheiben sassen. Auf diese Art war eine æusserst innige Vermischung des Anethols mit der Flüssigkeit gewæhrleistet. Die Schüttelelektrolyse ergab in der Tat noch bessere Resultate. Wenn bei den Ausbeutebestimmungen noch Abweichungen vorkamen, so war dies auf Bleisulfatbildung an der Anode zurückzuführen.

Versuch 26 :

Angewandtes Anethol ..... 12 gr.
Soda 2n ..... 60 cm³
Glaubersalz ..... 60 gr.
Flüssigkeitsmenge ..... 400 cm³
Int. ..... 1 Amp.
D. A. ..... 0,002 Amp/cm²
Strommenge ..... 24,2 Amp. St.

Stoffausbeute: 51,16 % { Anisaldehyd 22,75 %, Anissæure 28,41 %

Stromausbeute: 33,4 %

NB. Die Gewichtsangaben folgen unten.

Die Aufarbeitung eines solchen Versuches gestaltete sich folgendermassen:

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der Elektrolyt mit 30 cm^3 2 n. NaOH stark durchgeschüttelt, um die Anissæure vœllig in Lœsung zu bringen, was nur zum Teil gelang, da stets Sæure vom Anethol festgehalten wurde. Der gelbgefærbte alkalische Elektrolyt wurde ausgeæthert. Die Aetherlœsung, enthaltend unverbrauchtes Anethol, Aldehyd, im Anethol gelœst gebliebene Sæure und harziges Oel, wird von Aether befreit und gewogen ..... 10,04 gr.
(Die Gewichte entsprechen dem obenstehenden Versuch 26.) Um den Aldehyd zu isolieren, wurde dieses Gemisch wieder mit ca. 20 cm^3 Aether versetzt und mit Natriumbisulfit durchgeschüttelt.

Die Aldehydbisulfitverbindung abfiltriert, mit Aether gewaschen, wog ..... 4,42 »

Nach dem Ausschütteln mit Bisulfit wurde das Oel der Vak. Dest. unterworfen; regeneriertes Anethol ..... 1,23 »

1,03 gr. ergaben sich als krist. Anissæure..... 1,03 »
1,18 gr. verblieb als hochsiedendes harziges Oel 1,18 »

Den ausgeætherten Elektrolyten versetzte man mit konz. Salzsæure, wobei die Anissæure zum grœssten Teil gefællt wurde. Diese wurde abfiltriert, getrocknet, gewogen ..... 2,27 »

Der Rest der in Lœsung gebliebenen Anissæure wurde mit Aether extrahiert und wog ..... 0,33 »

Anissæure insgesamt: gefællt 2,27 gr.
mit Aether ext. 0,33 »
d. Dest. erh. 1,03 »

3,63 gr.

Durch das Arbeiten mit einem neutralen, nur Glaubersalz enthaltenden Elektrolyten wurde in einer Reihe von folgenden Versuchen die Bildung des Aldehyds noch bedeutend verbessert.

Versuch	Angew. Anethol	Strom-menge	Int.	D. A.	Flüssig-keits-Menge	Glauber-salz	Aldehyd-Bisulfit	Säure	Pb. Salz Br. kat.
						gr.			
27	12,3	6,1	1—0,3	,002bis	400	60	5,30	0,35	—
28	»	9,5	»	0,0007	»	»	6,70	1,14	—
29	»	11,1	»		»	»	9,10	1,53	—
30	»	12,1	»		»	»	10,38	3,21	0,3
31	»	17,3	»		»	»	7,8	2,54	1,3
								braun	

Die Temperatur betrug 20 °.

Versuch 30 ist bemerkenswert und gibt den Maximalwert der bis jetzt gefundenen Stoff- und Stromausbeute. Es folgen die genauen Zahlenwerte dieses Versuchs.

Versuch 30: angew. Anethol ..... 12,3 gr.
Flüssigkeitsmenge ..... 400 cm^3
Glaubersalz ..... 60 gr.
Strommenge ..... 12,1 Amp. St.

Die Stromstärke sank im Laufe der Elektrolyse von 1 auf 0,6 Amp.

Dichte: 0,002-0,001 Amp./cm^2

I. Aetherfraktion

Ueberschüssiges Anethol
Aldehyd
Sæure
Harziges Oel } 9,49 gr.

II. Gefällte Anissæure ..... 2,13 gr.

Mit Aether extrahierte Anissæure .. 0,26 » } 3,21 gr.
Aus I. b. durch Dest. i. Vak. erhaltene Anissæure ..... 0,82 »

III. Pb. Brenz. Kat. Niederschlag .. 0,3 »

I. a) Aldehydbisulfit ..... 10,38 »
Oel ohne Aldehyd noch Sæure enthaltend ..... 3,51 »
b) Sæure, daraus i. Vak. dest. .... 0,82 »
c) d. Dest. reg. Aenethol ..... 0,55 »
d) Fraktion 120-240° bei 15 mm. Oel 1,40 »
e) Rest glasiges Harz ..... 0,74 »

Bei diesem, wie auch bei den andern analogen Versuchen wurde ca. 1 gr. Bleisulfat gebildet, womit wohl auch die Abnahme der Stromintensitæt im Verlauf der Elektrolysen zusammenhængt, da dieses an der Anodenoberflæche fest sass und sie somit mehr oder weniger verdeckte.

Stoffausbeute : 77,78 % { **Aldehyd** 52,43 % **Sæure** 25,35 %

Stromausbeute : 94,3 %

Der gefundene hohe Wert für die Stromausbeute liess den Verdacht aufkommen, dass das Bleisuperoxyd des voroxydierten Hafens, der nach der Elektrolyse mit Bleisulfat überzogen war, bei der Oxydation mitgewirkt habe. Untersuchungen hierüber bestætigten diese Vermutung.

Versuch 32 : 6 gr. Anethol wurden mit 50 gr. Bleisuperoxyd und 20 gr. Glaubersalz in 50 cm^3 Wasser 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Anissæure wurde nicht gebildet, wohl aber Anisaldehyd, von dessen Bisulfitverbindung 0,76 gr. erhalten wurden. Ein zweiter Oxydationsversuch wurde æhnlich, aber in alkalischer Lœsung ausgeführt.

Versuch 33 : 6 gr. Anethol, 50 gr. PbO_2 in 50 cm^3 n. NaOH.
gefunden : Anissæure 0,18 gr.
Aldehyd-Bisulfit 0,12 gr.

Diese Ausbeuten sind ja gering, aber an der Mitbeteiligung der Bleidioxydoberflæche kann nicht gezweifelt werden. Durch das Arbeiten in neutraler Lœsung mit Glaubersalz wurde somit, gegenüber der alkalischen Lœsung, die Stoffausbeute von 51,16 % auf 77,78 % erhœht, wobei allerdings, wenn grœssere Strommengen in Betracht kamen, Brenzkatechin als Kernoxydationsprodukt enstand, wie aus Versuch 31 ersichtlich ist. Bei diesem Versuch war auch der Elektrolyt nach Zusatz von Alkali intensiv dunkelkirschrot gefærbt und die gefællte Sæure schmutzig braun, wæhrend sie sonst beim Ansæuern ganz weiss ausfiel.

Versuch 30 stellt mit 12,1 Amp. St. das Maximum der anzuwendenden Strommenge dar, da nur noch 0,55 gr. unangegriffenes Anethol regeneriert wurden.

Ich stellte mir nur noch die Aufgabe, am Anethol die Wirkung des elektrolytischen Sauerstoff einerseits mit anders zusammengesetztem Elektrolyten und anderseits mit anderem Anodenmaterial, wie Nickel und Platin zu untersuchen.

Oxydationsversuche in H_2SO_4 saurer Lœsung mit Bleielektroden.

Versuch 34 (Schüttelelektrolyse) in schwach saurer Lœsung.

Anethol	12,3 gr.
Flüssigkeitsmenge	400 cm^3
Glaubersalz	30 gr.
2 n.H_2SO_4	10 cm^3
Int.	1 Amp.
D. A.	0,002 Amp./cm^2
Strommenge	4,9 Amp. St.
Aldehyd-Bisulfit	3,57 gr.
Anissæure	0,51 gr.
Brenzkatechin	Spuren.

Versuch 35 : (Schüttelelektrolyse) in stark saurer Lœsung.

Anethol	12,3 gr.
Flüssigkeitsmenge	400
H_2SO_4 2n	130
Int.	1 Amp.
D. A.	0,002 Amp./cm^2
Strommenge	13,4 Amp. St.
Aldehyd Bisulfit	3,02 gr.
Sæure (schmutzig braun)	0,63 gr.
Blei-Brenz. Kat.	1,87 gr.

Elektrolyt nach Zugabe von NaOH intensiv rotbraun gefærbt.

Versuch 36 : mit **Bikarbonat.** (Schüttelelektrolyse).

Anethol	12,3 gr.
Flüssigkeitsmenge	400 cm^3
$NaHCO_3$	60 gr.
Int.	1 Amp.
D. A.	0,002 Amp./cm^2
Strommenge	16,1 Amp. St.
gef. Aldehyd-Bisulfit	1,38 gr.
gef. Sæure	0,34 gr.
Pb.-Brenz-Kat.	0,2 gr.

Die Versuche in H_2SO_4 saurer Lœsung zeigen gegenüber denjenigen in neutraler oder alkal. Lœsung eine verstærkte Bildung von Brenzkatechin, was zu erwarten war. Die Bildung der Anissæure ist schwach.

C. Oxydationsversuch mit Nickel-Anode.

Versuchsanordnung : In einen mit Stopfen verschliessbaren Elektrolysierstutzen wurde ein durch runde Lœcher durchbrochener Nickelzylinder eingepasst. Als Kathode diente ein durch den Korkstopfen führender Nickelrührer.

Versuch 37 : in alkal. Lœsung.

Anethol	6 gr.
Flüssigkeitsmenge	250 cm^3
NaOH 2n	50 cm^3
Int.	1 Amp.
D. A.	0,005 Amp./cm^2
Strommenge	12,2 Amp. St.
gef. Sæure	0,26 gr.
Aldehyd Bisulfit	0,08 gr.

Versuch 38 :

Anethol	6 gr.
Flüssigkeitsmenge	250 cm^3
Glaubersalz	50 gr.
Int.	1 Amp.
D. A.	0,005 Amp./cm^2
Strommenge	15,2 Amp. St.
gef. Sæure	0,91 gr.
gef. Aldehyd Bisulfit	1,33 gr.

Die Nickelanode wurde bei diesem Versuch stark angegriffen durch die im Verlauf der Elektrolyse an der Anode entstehende, freie Sæure. Beim Alkalisieren des Elektrolyten fielen 25 gr. Nickelhydroxyd aus. Brenzkatechin wurde nicht gebildet. Unter diesen Bedingungen in neutraler Lœsung war der Angriff des Anethols, analog den Versuchen im Bleihafen, am besten.

Ein folgender Versuch mit Glaubersalz und Soda zeigte denselben Nachteil. Die Nickelanode wurde wiederum stark angegriffen.

Es musste somit im alkalischen Elektrolyten gearbeitet werden, und um bessere Ausbeuten zu erlangen, wurde Versuch 37 wiederholt, aber mit længerer Dauer. 27,5 Amp. St. wurden durch den Elektrolyten geschickt, wodurch aber die Ausbeute nur um ein geringes erhœht wurde.

Sæure	0,55 gr.
Aldehyd-Bisulfit	0,50 gr.

D. Oxydationsversuch an Platin.

Anode : Platindrahtnetz. Oberfl. 50 cm^2
Kathode : Nickelrührer.

Versuch 39 : (in neutraler Lœsung).

Anethol	6 gr.
Flüssigkeitsmenge	150 cm^3
Glaubersalz	30 gr.
Int.	0,5 Amp.
D. A.	0,01 Amp./cm^2
Strommenge	12,1 Amp. St.
	Spuren
Aldehyd-Bisulfit	0,79 gr.
Pb. Brenz-Katechin	0,06 gr.
Anethol zurück	0,32 gr.

Versuch 40 : in alkal. Lœsung.

Anethol	6 gr.
Flüssigkeitsmenge	150 cm^3
2n NaOH	50 cm^3
Int.	0,5 Amp.
D. A.	0,01 Amp./cm^2
Strommenge	0,2 Amp. St.
Sæure (schmutzig)	0,13 gr.
Pb. Brenz-Katechin	0,09 gr.
Aldehyd-Bisulfit	0,42 gr.
Anethol zurück	0,38 gr.

Auch Versuche mit Bikarbonat ergaben kein besseres Resultat.

Diese Versuche zeigen, dass der elektrolytische Sauerstoff auch bei Nickel- und Platinanode das Anethol anpackt unter Bildung von Aldehyd und Sæure.

Indentifizierung der bei der Elektrolyse erhaltenen Stoffe.

1.) **Anissæure**
2.) **Anisaldehyd**
3.) **Brenzkatechinartiger Kœrper**
4.) **Hochsiedende Oelfraktion**

1.) **Anissæure.**

Die aus dem Elektrolyten mit konz. Salzsæure amorph gefællte Sæure wurde aus Wasser umkristallisiert und zeigte dann den richtigen Schmelzpunkt.

Smp : 183-185°

Derjenige Teil der Sæure, der aus dem Oel, woraus sie selbst durch mehrfaches Schütteln und Kochen mit Natronlauge nie ganz herauszubekommen war, durch Dest. i. V. bei 15 mm. Druck bei 240° erhalten wurde, musste noch genau untersucht werden, da es sich hier auch um Bernsteinsæure hætte handeln kœnnen, deren Schmelzpunkt bei 184-185° liegt. Die Identifizierung dieses Anteils geschah durch einen Mischschmelzpunkt mit reiner Anissæure, welcher wiederum bei 183-185° lag.

2.) **Anisaldehyd.**

Aus der Bisulfitverbindung wurde der Aldehyd durch Erwærmen mit Sodalœsung in Freiheit gesetzt und mit Aether extrahiert, um dann der Destillation unterworfen zu werden. Kp. unter 12 mm. (117,5-118,5°). Mit frisch destilliertem Phenylhydrazin wurde dann das Phenylhydrazon dargestellt, das den richtigen Schmelzpunkt 120-121° aufwies.

3.) **Brenzkatechinartiger Kœrper.**

Das mit Bleiazetat gefællte Bleisalz wurde mit Wasser innig verrührt und in der Wærme Schwefelwasserstoff durchgeleitet, vom gefællten Bleisulfid filtriert und die Lœsung im Vakuum abgedampft. Der braungefærbte Rückstand ergab folgende Reaktionen. Mit Ferrichlorid Grünfærbung, mit Soda rot. **Fehling'sche** Lœsung und ammoniak. Silberlœsung wurde reduziert.

4.) **hochsiedende Oelfraktion.**

Die Fraktion zwischen 240-250° im Vak. bei 15 mm. Druck wurde nach mehrfachem Destillieren, ohne dass Kristallbildung eingetreten wære, einer Verbrennung unterworfen, um festzustellen, ob es sich um ein Polymerisationsprodukt oder um ein hœheres Oxydationsprodukt des Anethols handelt. Das Resultat der Analyse befürwortet letzteres:

0,2230 gr. Subst. gaben 0,6162 gr. CO_2 und 0,1565 gr. H_2O

für Anethol C_{10} H_{12} O Ber. C 81,08 H 8,10 %
Gef. C 76,4 H 7,8 %

DIE ELEKTROCHEMISCHE OXYDATION VON ISOEUGENOL.

Die Einwirkung des elektrolytischen Sauerstoffs auf Isoeugenol ist schon mehrfach untersucht worden. Die Erforschung einer Darstellungsmethode für Vanillin mit diesem billigen Oxydationsmittel war sehr verlockend, umso mehr da auch die rein chemischen Darstellungsmethoden das Vanillin nicht in sehr guter Ausbeute ergeben, wegen der Bildung schmieriger Massen durch die leichtmœgliche Weiteroxydation der anfænglich gebildeten AJdehydverbindung. Es findet sich denn auch in der Literatur die Angabe eines am 3. April 1897 verœffentlichten Patents von **Dr. F. von Heyden's** Nachfolger in Radebeul bei Dresden, betitelt : **Verfahren für die Darstellung von Vanillin durch elektrolytische Oxydation von Isoeugenolsalzen. D. R. P. 92007. 17. Jan. 1895.**

Dieses Patent nahm ich zum Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit und begann mit der Nachprüfung desselben. Es galt :

1.) zu untersuchen ob nach den Angaben des **von Heyden' schen Patents** tatsæchlich Vanillin entsteht ;

2.) im Falle der Nichtbildung von Vanillin, die Gründe derselben zu erforschen und durch systematisches Variieren der Versuchsbedingungen nach meinen bisherigen Erfahrungen über das Arbeiten mit Anethol und Isosafrol, die für die Vanillinbildung günstigen Bedingungen herauszuarbeiten.

Am 25. September 1922 verœffentlichten **Alexander Lowy** und **Catherine M. Moore** in den « Transactions of the American Electrochemical Society » 42,273 (1922) eine Abhandlung, die sich mit der Prüfung desselben Patents befasst. Diese Abhandlung kam mir erst im Verlauf meiner eigenen Untersuchungen zu Gesicht. Das unbefriedigende Resultat jener Arbeit mœchte ich hier kurz wiedergeben.

Conclusions.

1.) Since isoeugenol is so susceptible to oxidation ,and such a wide variety of oxidation products is possible, and

2.) Since vanillin itself is so readily oxidized electrolytically, and

3.) Since in every instance, a resinous substance was obtained, it is concluded, that under conditions specified, **an appreciable amount of vanillin is not prepared** by the electrolytic oxidation of isoeugenol as stated in D. R. P. 92007.

Therefor the statements made in the text books, that vanillin can be prepared by this method, should be modified or corrected ».

Die Arbeit von Alexander Lowy und Catherine M. Moore bestand darin, das **von Heyden'sche** Patent zunæchst auf seine Richtigkeit hin zu untersuchen. Sie ahmten in ihren Versuchen genau die den Patentangaben zu entnehmenden Bedingungen nach, aber ohne Erfolg. Nur Spuren von Vanillin gaben sich durch den intensiven charakteristischen Geruch zu erkennen. Nachdem dies Ergebnis festgestellt war, versuchten nun auch sie, doch wiederum ohne Erfolg, neue Bedingungen zu treffen, die Vanillin in greifbaren Mengen hætten liefern sollen. Das Ergebnis ihrer Untersuchungen blieb stets dasselbe : Bildung schmieriger, brauner Massen, in Aether lœslicher oder unlœslicher Harze, nur Spuren von Vanillin, meist bloss am Geruch erkennbar.

Unter peinlichster Innehaltung der aus dem Patent ersichtlichen Versuchsdaten unternahm ich meine ersten Versuche.

D. R. P. 92007. Patentangabe :

Man setzt Isoeugenol dem elektrischen Strome aus. An der Anode findet bei dieser Elektrolyse die Oxydation des Isoeugenols statt. Es ist zweckmæssiger Isoeugenol-Alkalisalze anzuwenden und die Elektrolyse in einer Doppelzelle vorzunehmen, so dass die Anode in das Isoeugenol taucht, wæhrend als Kathodenflüssigkeit irgend eine gut leitende, alkalisch reagierende Flüssigkeit benutzt wird, am besten gelœstes Natrium- oder Kaliumhydroxyd oder Karbonat. Wæhrend der Elektrolyse wandert Alkalimetall von der Anode zur Kathode, welches man zweckmæssig durch Zusatz von Alkali wæhrend oder schon vor der Elektrolyse ersetzt.

Beispiel :

Anodenzelle : 15 % Isoeugenollœsung in überschüssiger NaOH.

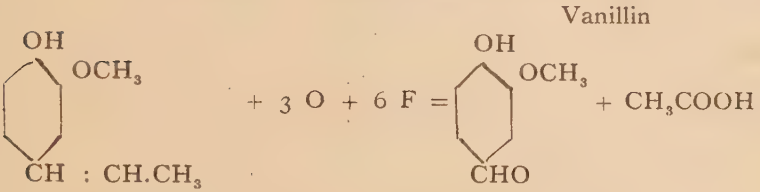
Kathodenzelle : gefüllt mit 10-20 % NaOH.

Strom : ca. 5 Volt. 6 Amp.

Anodenflæche und Kathodenflæche kœnnen betragen 0,0046 qm, so dass bei 6 Amp. die Stromdichte 1304 Amp./m² betrægt. Diese Zahlen kœnnen innert weiten Grenzen schwanken. Es ist zweckmæssig, wæhrend der Elektrolyse gelinde zu erwærmen auf 60°. Durch Probeentnahme der Anodenflüssigkeit und annæhernde Feststellung des Gehalts an Vanillin und Isoeugenol oder durch Titration der Kathodenflüssigkeit verfolgt man den Gang der Elektrolyse. Aus der Kathodenflüssigkeit kann durch Zumischen von Isoeugenol neue Anodenflüssigkeit hergestellt werden. Die Anodenflüssigkeit wird angesæuert und ausgeæthert. Der Aether enthælt Vanillin und eventuell noch unversehrtes Isoeugenol. Durch Schütteln mit Bisulfit wird das Vanillin der ætherischen Lœsung entzogen.

Die Bisulfitvanillinlœsung wird nach bekannter Weise verarbeitet.

GLEICHUNG UEBER DIE OXYDATION



1 F. = 1609 Amp.Min. 1 Mol. Isoeugenol = 164 gr.
164 gr. entsprechen 6 F = 6 . 1609 = 9654 Amp.Min.
1/10 Mol. = 16,4 gr. benœtigen 965,4 Amp.Min.
= 16,09 Amp. St.

Versuch 41: Elektroden.
Anode: Bleihafen (voroxydiert).
Kathode : Bleirühren.

Ferner Diaphragma (porœse Tonzelle).

Angewandtes Isoeugenol	30 gr.
Anolyt :	200 cm_3 15 % NaOH.
Katholyt :	15 % NaOH.
Int.	6 Amp.
D. A.	0,03 Amp./cm^2
Strommenge :	30 Amp. St.
Temp.	60°.
Zeit	5 St.

Dieser Versuch sowohl als auch die folgenden, bei denen ich trachtete, die Oxydationswirkung durch Herabsetzen der Stromdichte bis auf DA = 0,005 Amp/cm^2 zu verringern, blieben ergebnislos. Bloss Spuren von Vanillin liessen sich durch Geruch wahrnehmen. 40-50 % des angewandten Isoeugenols waren verharzt. Das rotbraun gefærbte, zæhe Harz siedete im Vakuum unter 12 mm Druck zwischen 240-280 °.

Nunmehr stellte ich eine grosse Reihe von Versuchen an, um die für die Vanillinbildung günstigsten Versuchsbedingungen zu finden, denn die Nachprüfung des Patents hatte endgültig gezeigt, dass die Angaben desselben nicht das gewünschte Resultat ergaben.

Zum Elektrolysieren benützte ich stets als Anode einen innen zu Bleisuperoxyd voroxydierten Bleihafen und einen Blei- oder Nickelrührer als Kathode. Sowohl Rühr- als auch Schüttelelektrolyse mit und ohne Diaphragma wurden ausgiebig untersucht. Ich arbeitete mit alkalischem, saurem und neutralem Elektrolyten verschiedener Konzentration, varierte Strommenge nd Stromdichte. Als Elektrolysierflüssigkeit benützte ich Lœsungen von Natronlauge, Kalilauge, Soda, Schwefelsæure, Glaubersalz, Natriumazetat. Aber alle diese Versuche blieben

ergebnislos. Ich erhielt stets nur dunkelbraunes Harz, aber kein Vanillin.

Nun studierte ich den Einfluss der Temperatur auf die elektrolytische Oxydation und diesmal mit Erfolg. Ich elektrolysierte nicht nur bei 60°, sondern auch bei 90°, 20°, 10° und 0° Cels. und es gelang mir, jetzt zum ersten Male, bei einer Elektrolyse unter Eiskühlung das Vanillin in schœn kristallisierter Form zu erhalten; selbst Vanillinsæure konnte ich bei dieser Versuchsanordnung nachweisen. Für die Bildung von Vanillin war das Vorhandensein eines Diaphragmas nœtig, denn dieselben Versuche ohne Diaphragma ergaben keinen Aldehyd.

Die Versuchsbedingungen waren folgende:

Elektrolyse mit Diaphragma unter Eiskühlung oder Wasserkühlung, starkes Rühren, kleine Stromintensitæt. Wasserkühlung bei 12° Cels. ergaben gleich gute Resultate wie Eiskühlung, næmlich eine Vanillinausbeute von ca. 15 % der Theorie. Wurde die Elektrolyse bei 20° Cels. ausgeführt und unter sonst gleichen Bedingungen, so bildete sich wohl auch noch Vanillin, welches hingegen durch eine braune, schmierige Masse verunreinigt und nur schwer zur Kristallisation zu bringen war. Die Harzbildung wird also durch jede Temperaturhœhung begünstigt, wie insbesondere bei den in der Wærme bei 60° und 90° ausgeführten Versuchen, wo die Verharzung 70—100 % betrug. Durch das Herabsetzen der Stromintensitæt von 1 auf 0,5 und 0,3 Amp. wurde die Stoffausbeute bei gleich bleibender Strommenge nicht wesentlich verbessert, wohl aber die Stromausbeute. Diese betrug im günstigsten Fall 10 %. Die maximal gefundene Stoffausbeute an Vanillin betrug 14,4 % (siehe Tabelle, Versuch 44). 50—80 % des angewandten Jsoeugenols wurden hierbei wieder zurückerhalten. 20—40 % des Isoeugenols aber waren stets verharzt und zwar umso mehr, je grœsser die Strommenge war. Die Erhœhung der Strommenge über 20 Amp. St. vermochte die Aldehydausbeute nicht mehr zu erhœhen.

Versuch	Isoeugenol	Strom-menge	Int.	D. A.	Anolyt	Vanillin	Reg. Isoeugenol	Harz
42	16,4	7,6	0,5	0,0015	500 cm³	0,52	11,6	ca. 4
43	16,4	12,8	0,5	»	10% KOH	0,65	11,4	4
44	16,4	18,4	0,5	»	»	0,80	10,4	5
45	16,4	25,0	0,5	»	»	0,62	8,2	6
46	16,4	29,6	0,5	»	»	0,75	7,3	7,5
47	16,4	6,8	0,25	0,0007	»	0,65	12,2	3,5
48	16,4	5,1	0,25	»	»	0,50	13,0	2,4
49	16,4	14,0	0,25	»	»	0,75	10,5	7

Die Aufarbeitung eines solchen Versuchs nahm folgenden Verlauf. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der Anolyt mit konz. Salzsæure angesæuert und vollkommen ausgeæthert. Der Aetherauszug, vom Aether befreit, hinterliess stets 16—17 gr. eines gelb bis braun gefærbten Oeles, welches das Vanillin, unangegriffenes Isoeugenol und harzige Anteile enthielt. Dieses Oel wurde fit Aether und wæssriger Bisulfitlœsung versetzt, auf der Schüttelmaschine einige Stunden stark geschüttelt und unter weiterm oftmaligen Schütteln 24 St. stehen gelassen. Das Harz und das überschüssige Isoeugenol blieben im Aether gelœst und wurden durch Vakuumdestillation von einander getrennt. Die wæssrige Schicht aber enthielt das Vanillin als Bisulfitverbindung gelœst. Sie wurde mit Schwefelsæure versetzt und mehrfach ausgeæthert. Der Auszug hinterliess nach Verdunstenlassen des Aethers das Vanillin als weisse Kristallmasse, bei welcher die rythmische Kristallisation (vergl. **Hans Kægi** Helv. VI (1923), 264), sehr hübsch ausgeprægt war. Von einem punktfœrmigen Kristallisationsherd ziehen sich zahlreiche konzentrische Kreise, die oft von der Mitte aus durch radial verlaufende Strahlen durchquert werden. Die Kristalle besitzen den typischen und intensiven Vanillingeruch und -Geschmack und zeigen nach einmaligem Umkristallisieren aus Ligroin den richtigen Schmelzpunkt Smp. 80—81°. Mit Ferrichlorid erhælt man die blaue Farbreaktion. Kochen mit Ferrichlorid führt zu Dehydrodivanillin (Smp. 304—305 °). Der harzige Anteil wurde noch weiter untersucht. Durch Destillation konnte ein kristalliner Kœrper isoliert (nur einige Kristællchen) werden, der sich durch den Smp. 207° als Vanillinsæure erwies. Das Harz selbst war gelb bis braun gefærbt, zæh und siedete im Vak. unter 12 mm Druck zwischen 250—280°. In Aether, Alkohol und Eisessig war es lœslich. Die Lœslichkeit in Natronlauge bewies das Vorhandensein von Phenolhydroxyl, denn um eine Sæure konnte es sich nicht handeln, da selbst nach achtstündigem Kochen mit Bariumkarbonataufschlemmung nichts davon gelœst wurde.

Durch Acetylierung des Harzes wurde der Versuch gemacht, dasselbe zur Kristallisation zu zwingen. Das Acetylprodukt war amorph und konnte aus keinem Lœsungsmittel auskristallisiert werden.

Ueber weitere Versuche mit Isoeugenol führe ich kurz noch folgendes an :

1.) AN BLEISUPEROXYDANODE

a) mit stark konzentrierter Kalilauge (bis zu 30 %).

Die Vermutung, dass Vanillin, das eine ausgesprochene Sæure ist und darum in alkalischer Lœsung bestændiger sein muss, durch Vermehrung der Konzentration des Alkali in bes-

serer Ausbeute entstehen dürfte, wurde nicht bestætigt. Mit 30prozentiger Kalilauge bildeten sich nur geringe Mengen Vanillin, die Harzbildung hingegen nahm stark zu. Ausserdem trat der weitere Nachteil einer reichlichen Auflœsung der Bleisuperoxydanode auf.

b) in mœglichst verdünnter Kalilauge.

Während in der Kælte und bei gewœhnlicher Temperatur fast kein Angriff erfolgte, verlief die Reaktion umso günstiger bei 60° Cels.

Versuch 50 : Mit Diaphragma ; 1—2 KOH ; Temp. 60°.

Isoeugenol	12 gr.
Elektrolyt.	500 cm^3 2 % KOH
Int.	0,5 Amp.
Stromdichte	0,0015 Amp/cm^2
Ausbeute :	10 Amp. St.
reg. Isoeugenol	4,5 gr.
Harz	6 „
Vanillin	0,95 gr.

Analoge Versuche mit Natronlauge, Soda, Natriumbikarbonat und Pottasche ergaben weniger gute Resultate.

2.) AN NICKELELEKTRODEN

Nickel wurde verwendet, um speziell das Verhalten der elektrolytischen Oxydation des Isoeugenols in hochprozentiger Kalilauge zu untersuchen, da Blei unter diesen Bedingungen sehr stark angegriffen wird.

Versuche an Nickelelektroden unter Eiskühlung und sonst gleichen Bedingungen wie oben mit Bleisuperóxydanode, ergaben ebenfalls Vanillin als Oxydationsprodukt. Bei 30 % Kalilauge entstanden auf 12 gr. Isoeugenol **0,7 gr. Vanillin ;** $^3/_4$ des angewandten Isoeugenols aber waren verharzt und das entstandene Vanillin war schmutziger und dunkler gefærbt als sonst.

3.) AN PLATINELEKTRODEN.

Anode : Platindrahtnetz Oberfl. 50 cm^2 einseitig
Kathode : Platinstab in porœser Tonzelle.

Ferner Glasrührer.

a) **mit alkalischem Elektrolyten,** am besten in 2 % Kalilauge.

Versuch 51: mit Diaphragma Temp. 20°.

Isoeugenol	5 gr.
Elektrolyt	200 cm³ 2 % KOH
Int.	0,2 Amp.
Stromdichte :	0,004 Amp/cm²
Strommenge :	5 Amp. St.

Ausbeute : .....

Vanillin	**0,25 gr.**
reg. Isoeugenol	**3** »
Harz	**1,5** »

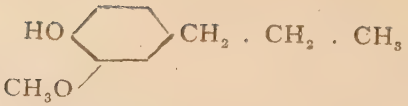
5 % Kalilauge und Eiskühlung ergaben das gleiche Resultat.

b) mit essigsaurem Elektrolyten.

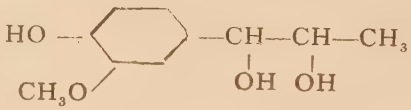
Es wurde die Konzentration der Essigsæure so gewæhlt, dass sie das anzuwendende Isoeugenol eben noch zu lœsen mochte und so viel Natriumazetat dem Elektrolyten beigefügt, um noch 0,1 bis 0,2 Amp. durch die Zelle schicken zu kœnnen. Vanillin wurde indes nur in Spuren erhalten.

Es galt nunmehr noch die Frage zu untersuchen, warum eigentlich bei der elektrolytischen Oxydation das Vanillin nicht in bêsserer Ausbeute entsteht. Betrachtet man die Oxydation beim Isoeugenol, so liegt die Schwierigkeit wohl einerseits in der Hydroxylgruppe mit einer freien o-Stellung, die jedenfalls der Oxydation und Kondensation leicht zugænglich ist; anderseits aber auch in der ungesættigten Seitenkette, die wegen ihrer Doppelbindung allerlei Komplikationen geben kann. Der Mœglichkeit, dass die Doppelbindung zu Harz- und Schmierenbildung Anlass geben kœnnte wegen der Additionsfæhigkeit, etwa unter Anlagerung einer zweiten Molekel, kann man durch Absættigen der Seitenkette mit Wasserstoff entgegentreten. Aus Isoeugenol stellte ich darum das Dihydroisoeugenol dar, um nunmehr dieses der elektrolyt. Oxydation zu unterwerfen. Dabei erwartete ich die Bildung von Vanillin oder Vanillinsæure, analog der Bildung von Benzaldehyd oder Benzœsæure, zu deren Darstellung sich Toluol, Aethyl- oder Propylbenzol gleich gut eignen.

Das Hauptkennzeichen der elektrochemischen Oxydation ist ja die Heftigkeit der Sauerstoffwirkung. Um eine Carboxylgruppe auf elektrochemischem Wege zu erhalten, bedarf es keiner Vorbereitung der Seitenkette durch Einführung einer Doppelbindung in die α. β Stellung zum Benzolkern; man kann gerade so gut vom



ausgehen. Das Wegfallen der Doppelbindung in der Seitenkette schliesst dann alle Komplikationen, wie Bildung eines Glykols

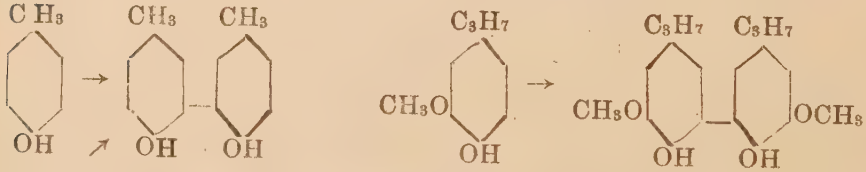


oder Kondensation zu einem bimolekularen Abkœmmling.

C_6H_5 (OH) . (CH_3O) —CH—CH—CH_3 Diisoeugenol nach
C_6H_5 (OH) . (CH_3O) —CH—CH—CH_3 **Tiemann, B. 24** 2876 (1891)

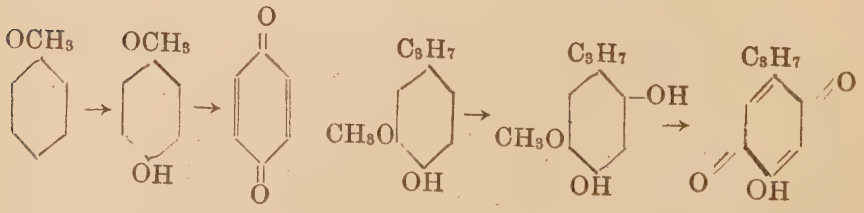
aus. Diese Addition soll nach **Tiemann** und nach **Denozza** (vgl. B. **26** 602 (1893)) durch Sæuren bewirkt werden, deshalb kœnnen wir nicht in saurer Lœsung oxydieren; an sich aber wære vermutlich eine neutrale oder saure Lœsung viel vorteilhafter, als die jetzt notwendige alkalische.

Auf Grund von Erfahrungen über die elektrolytische Oxydation von Phenolen und Phenolæthern ist noch folgendes zu sagen : Verhælt sich Isoeugenol resp. Dihydroisoeugenol wie p-Kresol, so wird es (in saurer Lœsung) auch geben kœnnen :

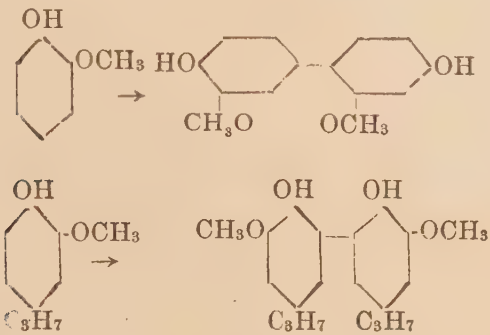


p-Dikresol (F. & **Ackermann,** Helv. II. 597 (1919)).

Verhælt sich aber Isoeugenol resp. Dihydroisoeugenol wie Anisol (W. **Dietrich,** Helv. VII. 131 (1924), dann dirigiert die CH_3O-Gruppe den Sauerstoff in die p-Stellung und gibt schliesslich ein Chinon.

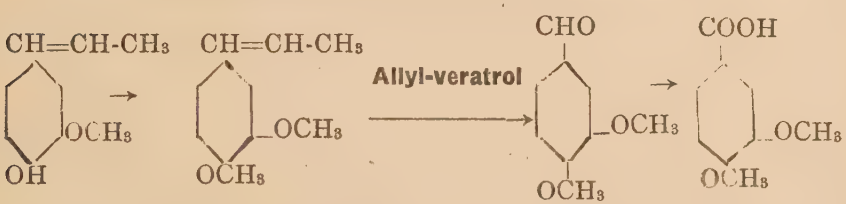


Kœnnte es sich verhalten wie Guajakol (W. **Dietrich,** Helv. VII. 131 (1924), so müsste es ein Diphenylderivat geben:



(dasselbe, wie oben unter p-Kresol formuliert; Ausweichen von p nach o).

Der andere Ausweg zur Vermeidung der Harzbildung bei der Elektrolyse ist die Anwendung des **Methylæthers :**



dann ist das reaktionsfæhige Phenolhydroxyl verstopft und wir haben dieselben Verhæltnisse wie beim Anethol — næmlich, ab gesehen von der zweiten CH_3O-Gruppe, die den Eintritt von OH in iyre p-Stelle bewirken kann und sollten somit die Oxydation in neutraler Lœsung glatt bewerkstelligen kœnnen.

ELEKTROLYTISCHE OXYDATIONSVERSUCHE MIT PROPYLGUAJAKOL (DIHYDROISOEUGENOL).

1.) **Darstellung :**

Dihydroisoeugenol kann aus Eugenol oder Isoeugenol durch katalytische Reduktion mittels Platin oder Nickel [1]) erhalten werden. Mit sehr gutem Erfolg verwendete ich für diese Reduktion den von Herrn **Prof. Dr. H. Rupe** [2]) angegebenen Nickelkatalysator, der aus porœsem Porzellantellermehl und feinst verteiltem reduziertem Nickel besteht und eine quantitative Hydrierung bewirkte.

185 gr. Isoeugenol, in 3000 cm^3 50 % Alkohol und 300 cm^3 Essigester gelœst, wurden mit 80 gr. dieses Katalysators unter Zuleitung von Wasserstoff geschüttelt. Die aufzunehmende Menge Wasserstoff berechnet sich auf 27073 cm^3 ; in 2 St. 45' waren 25560 cm^3 absorbiert. Zur Gewinnung des Propylguajakols wurde der grœsste Teil des Alkohols und des Esters zunæchst durch Wasserdampf entfernt, die wæsserige Lœsung und der Katalysator ausgeæthert, der Aetherauszug gewaschen, getrocknet, um daraus das Oel zu erhalten, das durch Vakuumdestillation noch gereinigt wurde.

Propylguajakol siedet bei 13 mm. Druck von 128-130° Cels. Isoeugenol, das bei 13 mm. Druck von 140-142° siedet, wurde nicht mehr zurückerhalten. Von 185 gr. angewandtem Isoeugenol erhielt ich 175 gr. reines Propylguajakol.

1.) 0,2127 gr. Subst. gaben 0,5655 gr. CO_2 und 0,553 gr. H_2O
$C_{10}H_{14}O_2$ Ber. C. 72,30 H. 8,43 %
Gef. C. 72,50 H. 8,17 %

2.) 0,3773 gr. Subst. gaben 0,9994 gr. CO_2 und 0,2865 gr. H_2O
$C_{10}H_{14}O_2$ Ber. C. 72,30 H. 8,43 %
Gef. C 72,24 H. 8,43 %

Entgegen aber der Angabe von **Wl. Jpatjew,** (B. 46 3591) entfærbt das so erhaltene Produkt immer noch Kaliumpermanganat sehr rasch und verschluckt es auch noch Brom.

Dihydroisoeugenol wurde nun der Elektrolyse unterworfen.

---

1. Vergl. Methoden von ***Wl. Jpatjew,*** *B. 46/3589/(1913)*
R. Albright, *C. 1915 I. 789*
J. Kurosawa, *B. 48/1603/(1915)*
A. Brochet *und* ***M. Bauer,*** *C. R. 159. 190. (1914)*
E. Ciamician, P. Silber, *B. 23/1164 (1890*
C. 1910 I. 811.

2. Es sei mir hier gestattet, Herrn Prof. Dr. ***H. Rupe*** *für seine wertvolle Hilfe und seinem Assistenten Herrn cand. phil.* ***F. Becherer,*** *für die ausgeführten Versuche meinen bleibenden Dank auszusprechen.*

2.) Elektrolytische Oxydation.

Oxydationsgleichung :

Angenommen wurde die Bildung eines **Diphenylderivates** analog der Bildung von p. Dikresol aus p. Kresol in saurer Lœsung resp. Diguajakol aus Guajakol oder eines **Chinons** analog Anisol. (vergl. S. 24).

Auf diesen bekannten Tatsachen fussend, wurde zunæchst die elektrolytische Oxydation in schwefelsaurer Suspension vorgenommen.

a) Oxydation in schwefelsaurer Suspension.

Der Elektrolyt færbt sich rasch dunkelbraun, das suspendierte Oel wurd schmierig und harzig. Vanillin oder die entsprechende Sæure sind nicht vorhanden, überhaupt ist kein kristallisierbarer Kœrper isolierbar. Das Harz gibt mit Ferrichlorid Brenzkatechinreaktion, was die Verseifung des Oxymethyls im Isoeugenol durch die Sæure anzeigt. Selbst unter Eiskühlung tritt in schwefelsaurem Elektrolyten lediglich nur Harzbildung und Verseifung des Methylæthers ein.

b) Oxydation in alkalischer Lœsung.

In alkalischer Lœsung war der oxydative Angriff weniger heftig. Der Elektrolyt færbte sich gelb, aber nicht mehr dunkelbraun. Die Harzbildung war viel geringer. Die Verseifung der Aethergruppe unterblieb, somit auch die Bildung von Brenzkatechinderivaten. Durch Destillation des Reaktionsproduktes gelang es, einen Kœrper zu isolieren, der sich durch die Analyse als Dipropylguajakol erwies. Die Menge dieses neu entstandenen Kœrpers war aber unter diesen Versuchsbedingungen nur gering, wie aus folgender Uebersicht zu ersehen ist.

Oxydation an Bleisuperoxydanode.

Resultate :

Versuch	Bedingungen	Iso-eugenol	Flüssigkeits-Menge	Strom-menge	Int.	D. A.	Di-Prop. Guaj.	Prop Guaj. reg.	Harz	Dest. Rück-stand
52	mit Diaphr. 5 o/o KOH Temp. 20°	8,3	500	18	1	0,003	0,2	5,7	1,6	0,6
53	mit Diaphr. 5 o/o KOH Eiskühlung	»	»	»	»	»	0,25	7,2	0,4	0,3
54	ohne Diaphr. 5 o/o KOH Eiskühlung	»	»	23	»	»	0,1	6,8	0,5	0,4
55	mit Diaphr. 10 o/o KOH Eiskühlung	»	»	22	»	»	0,35	6,2	0,9	0,5

Das Herabsetzen der Temperatur im Elektrolyten bewirkte eine Abnahme der Harzbildung. Natronlauge oder Soda als Elektrolysierflüssigkeit eigenen sich nicht, da das Natriumsalz des Propylguajakols schwer lœslich ist.

c.) Mit Natriumbikarbonat als Elektrolysierflüssigkeit.

In besserer Ausbeute als bei den Versuchen in alkalischer Lœsung erhielt ich nun das Di-propylguajakol, als ich Propylguajakol in einem **Natriumbikarbonat** enthaltenden Elektrolyten emulgierte und so den anodischen Sauerstoff an Bleisuperoxyd darauf einwirken liess.

Versuch	Bedingungen	Isoeugenol	Flüssigkeits-Menge	Strommenge	Int.	D. A.	Di-Prop. Guaj.	Reg. Prop. Guaj.	Harz	Dest. Rückstand
56	mit Diaphr. 10% $NaHCO_3$ Temp. 20°	8,3	500	10,5	1,5	0,0045	0,7	5,9	0,9	0,4
57	mit Diaphr. 10% $NaHCO_3$ Eiskühlung	»	»	26	1	0,003	0,75	4,8	1,5	0,6
58	mit Diaphr. 10% $NaHCO_3$ Temp. 50°	»	»	12,5	1,5	0,0045	0,5	5,1	1,4	0,9
59	ohne Diaphr. 10% $NaHCO_3$ Eiskühlung	»	»	16,5	1	0,003	0,7	5,8	1	0,4
60	ohne Diaphr. 10% $NaHCO_3$ Temp. 20°	»	»	11,3	1,5	0,0045	0,85	5,5	1,1	0,7
61	ohne Diaphr. 10% $NaHCO_3$ Temp. 30°	»	»	17	1,5	»	1,15	5,1	1,2	0,5
62	ohne Diaphr. 10% $NaHCO_3$ Temp. 40-50°	»	»	18	1	0,003	1,4	4,9	1,1	0,7

3.) Identifizierung und Eigenschaften des Di-Propylguajakols.

Analysen :

1.) 0,1978 gr. Subst. gaben 0,5283 gr. CO_2 und 0,1400 gr. H_2O
$C_{20}H_{26}O_4$: Ber. C 72,73 H 7,88 %
Gef. C 72,86 H 7,92 %

2.) 0,1734 gr. Subst. gaben 0,4618 gr. CO_2 und 0,1234 gr. H_2O
$C_{20}H_{26}O_4$: Ber. C 72,73 H 7,88 %
Gef. C 72,65 H 7,96 %

Zur Reindarstellung des Di-propylguajakols fand sich der Alkohol als brauchbares Lœsungs- und Kristallisierungsmittel, aus welchem perlmutterglænzende, sehr leichte Blættchen erhalten wurden, deren Schmelzpunkt bei 152° lag. Das reine Produkt

ist in Natronlauge nicht lœslich, es tritt im Gegenteil Trübung auf, wenn man es in Wasser aufschlemmt und Natronlauge zutrœpfelt, was darauf deutet, dass ein schwer lœsliches Natriumsalz existiert, das durch Massenwirkung ausfællt. In ganz verdünnter Kalilauge lœst sich das Produkt beim Erwærmen etwas auf und fællt beim Ansæuern des Filtrats wieder aus. Eine alkoholische Lœsung des Kœrpers gibt mit sehr verdünnter alkoholischer Ferrichloridlœsung eine schœne Blaufærbung. Das Molekulargewicht, zu 330 berechnet, wurde nach der **Rast'schen** Methode ermittelt.

1.) Subst 0,0065 gr.
Campfer 0,0791 gr. } gef. Molek. Gew. **328.**

2.) Subst. 0,0065 gr.
Campfer 0,1408 gr. } gef. Molek. Gew. **337.**

Die Bestimmung des vorhandenen Oxymethyls wurde nach **Zeisel** ausgeführt.

1.) 0,1500 gr. Subst. geben 0,2100 gr. AgJ.
$C_{20}H_{26}O_4$ **(Oxymethylgehalt)** Ber. 18,78 %
Gef. 18,48 %

2.) 0,1738 gr. Subst. gaben 0,2440 gr. AgJ.
$C_{20}H_{26}O_4$ **(Oxymethylgehalt)** Ber. 18,78 %
Gef. 18,55 %

Zum Nachweis der freien Hydroxylgruppen wurde ferner das Produkt acetyliert.

Das Acetylderivat, das durch Erwærmen des Di-propylguajakols mit Eisessig und einem Tropfen konz. Schwefelsæure erhalten wurde, konnte aus Alkohol umkristallisiert werden und zeigte einen Schmelzpunkt von 104°.

20,095 mgr. Subst. gaben 51,120 mgr. CO_2 und 13,175 mgr. H_2O
$C_{24}H_{30}O_6$ Ber. C 69,56 H 7,25 %
Gef. C 69,40 H 7,34 %

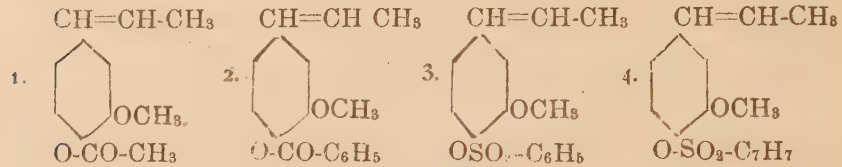
für Monoacetyl-Di-Propylguajakol
$C_{22}H_{28}O_5$ Ber. C 70,97 H 7,53 %

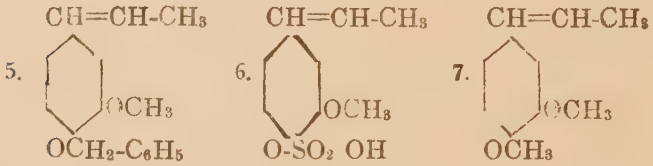
Die Untersuchungen mit Propylguajakol ergaben somit das interessante Resultat der Bildung eines Diphenylkœrpers, womit allerdings die Frage der schlechten Vanillinausbeute als Folge der Harzbildung bei der Oxydation der Isoeugenols noch nicht geklært ist. Vielmehr stand auch bei den Versuchen mit Propylguajakol die Verharzung des zu oxydierenden Oeles als ungünstige Nebenreaktion stets noch im Vordergrund. Die Ursache hiefür dürfte also wohl am Phenolhydroxyl liegen und Aufgabe des folgenden Kapitels soll es sein, auf diese Frage næher einzugehen.

Elektrolytische Oxydationsversuche mit Methyl-Isoeugenol.

In zweiter Linie handelte es sich nun noch darum, die Rolle des freien Phenolhydroxyls in Bezug auf die Oxydationswirkung zu studieren. Wir schützen zu diesem Behufe das freie Hydroxyl durch Einführung eines geeigneten Radikals.

Die Wahl fiel zunæchst auf das Methyl-isoeugenolderivat, das gegenüber den andern vorgeschlagenen Isoeugenolverbindungen, z. B.





den Vorteil hat, als Dimethylæther (7) ↗ symetrisch und bestændig zu sein, und keinen neuen aromatischen Kern zu besitzen, der bei der elektrolytischen Oxydation wieder zu neuen Komplikationen Anlass geben kœnnte. Auch wissen wir bereits, welchen Einfluss Oxymethyl haben kann. Hœchstens kommt noch 6 in Frage, der **Schwefelsæureester** des **Isoeugenols.**

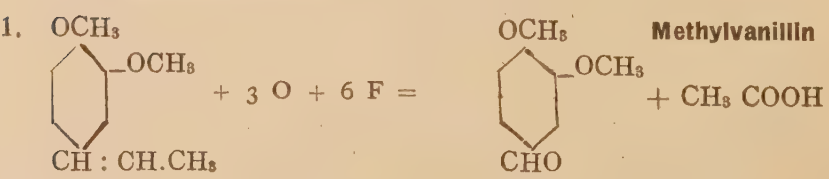
1.) Darstellung des Methylisoeugenols.

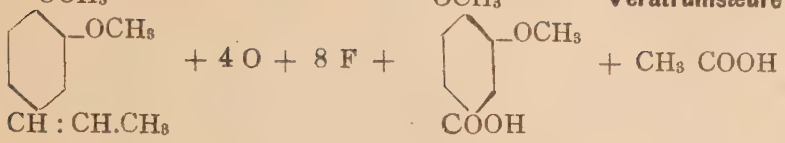
Durch Methylierung von Isoeugenol in methylalkoholischer Lœsung mit Dimethylsulfat.

Methylisoeugenol siedet unter 17 mm Druck zwischen 147-149°.

2.) Elektrolytische Oxydation.

Oxydationsgleichung



2. 

Veratrumsæure

Die Oxydation mit neutralem Elektrolyten, næmlich mit Lœsungen von Glaubersalz oder Natriumbikarbonat, verlief nicht sehr günstig. Die an der Anode auftretende saure Reaktion bewirkte leicht die Verseifung des Methylæthers, was sogleich Dunkelbraunfærbung des Oeles, Harz- und Schmierenbildung zur Folge hatte. Trotzdem wurde schon bei diesen Elektrolysen Methylvanillin und Veratrumsæure erhalten.

Die weitaus besten Resultate erhielt ich aber beim Arbeiten mit verdünntem alkalischen Elektrolyten, insbesondere mit 2 prozentiger Kalilauge. Versuche mit 10 prozentiger Kalilauge bei Zimmertemperatur gaben sehr wenig Aldehyd und Sæure, aber auch keine Harzbildung. Der Elektrolyt blieb farblos und das Oel erlitt überhaupt fast keinen Angriff. Durch Erhœhung der Temperatur auf 70-80°, waren dann die für Aldehyd- und Sæurebildung günstigsten Bedingungen gefunden, wenn wegen der Auflœsung von Bleisuperoxyd statt 10-prozentiger hœchstens 2-prozentige Kalilauge zur Anwendung kam. Damit war die Harzbildung auf ein geringes reduziert. Der Angriff des anodischen Sauerstoffs konzentrierte sich lediglich auf die Doppelbindung der Propylengruppe des Methylisoeugenols.

Oxydation an Bleisuperoxydanode, mit Diaphragma, in 2 % KOH. Temp. 70-80°.

Versuch	Methyl-Isoeugenol	Flüssigkeits-Menge	Strom-Menge	Int.	D. A.	Methyl-vanillin Bisulfit	Veratrum-säure	Reg. Oel	Harz
63	8,9	500	14,3	1,2	0,0035	4,8	0,7	—	—
64	»	»	8,8	1,2	»	4,1	0,5	—	—
65	»	»	19,2	1,2	»	5,8	1,3	2,7	0,9
66	17,8	»	11,8	1,2	»	6,3	0,9	11,9	0,8
67	»	»	18,3	1,2	»	11,3	1,3	7,8	1,3
68	»	»	23,1	1,2	»	8,6	1,4	10	0,6
69	»	»	25,3	1,2	»	9,3	1,6	8,1	1,4

Für Versuch 67 berechnet sich :

Stromausbeute : 45,3 %

Stoffausbeute : 87,2 % { Aldehyd : 74,5 %, Sæure : 12,7 %

Die Elektrolysen wurden so aufgearbeitet, dass die alkalische Flüssigkeit zunæchst ausgeæthert, der Aetherauszug mit Natriumbisulfit zum Fællen der schwerlœslichen Aldehyd- Doppelverbindung geschüttelt, ferner zum Regenerieren des unangegriffenen Methylisoeugenols destilliert wurde. Die Veratrumsæure wurde aus der ausgeætherten alk. Flüssigkeit durch Fællen mit Salzsæure und Ausæthern erhalten.

Identifizierung der Stoffe.

Methylvanillin Smp. = 44°

Kp. 13 mm. 156-157°

Veratrumsæure Smp. = 181°

Elektrochemische Oxydation des Isoeugenol-Schwefelsauren Kaliums.

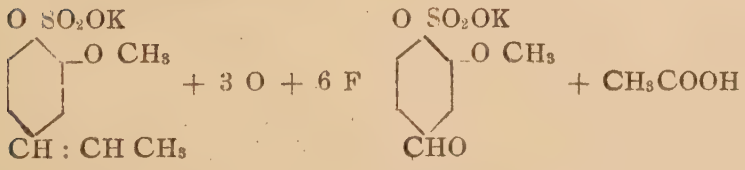
Die gute Ausbeute an Methylvanillin aus Methylisoeugenol gab Veranlassung zur Untersuchung eines weiteren Isoeugenolderivates mit geschütztem Phenolhydroxyl ; der schützende Substituent muss aber wieder verseifbar sein, um nach der Oxydation zum Vanillin zu gelangen.

Das von **Verley** entdeckte Kaliumsalz der Isoeugenolschwefelsæure schien für diese Versuche der bestgeeignete Kœrper zu sein, da er als wasserlœsliches Salz der anodischen Oxydation leicht zugænglich, in alkalischer Lœsung sehr bestændig, in saurer aber leicht zu verseifen ist.

Ich stellte zuerst eugenolschwefelsaures Kalium dar nach **Albert Verley,** indem Eugenol mittelst Chlorsulfonsæure bei Gegenwart von Pyridin als schwache Base und in Schwefelkòhlenstoff als Lœsungsmittel in dessen Ester verwandelt wird. (vergl. Bulletin de la société chimique de France, 3me série, tome **25** (1901) page 46-49). Das eugenolschwefelsaure Kalium wird durch Kochen mit Kalilauge leicht in das isoeugenolschwefelsaure Salz überführt, dessen Schmelzpunkt um 25° hœher liegt (Smp. = 226° unter Zersetzung).

Verley hat aus dem isoeugenolschwefelsauren Kalium durch Oxydation mit Ozon Vanillin erhalten.

Oxydationsgleichung :



282 gr. (1 Mol.) ---6 F = 6.1609 = 9654 Amp. Min.
= **160,9 Amp. St.**

Oxydationsversuche :

Da das isoeugenolschwefelsaure Kalium in der Kælte schwer, in der Wærme leicht lœslich ist, wird die Temperatur des Elektrolyten wæhrend der Dauer der Elektrolyse auf 50° gehalten. Als Elektrodenmaterial dient Blei. Die Anode wird vorher elektrolytisch mit Bleisuperoxyd überzogen. Die Kathode steht im Innern eines Diaphragmas mit dem sie durch einen Gummistopfen fest verbunden ist, und dient, durch eine

Motor angetrieben, durch stetiges Drehen im Anolyten als Rührwerk.

Es wurde zunæchst das reine isoeugenolschwefelsaure Kalium ohne Alkalizusatz dem anodischen Sauerstoff dargeboten. Die Reaktion nahm aber keinen günstigen Verlauf. Es trat Verseifung der Methylæther- und der Schwefelsæureestergruppe ein, was bei der Untersuchung der harzartigen Oxydationsprodukte, die mit Ferrichlorid die Brenzkatechinreaktion ergaben, sofort ersichtlich war. Gleichwohl konnte etwas Vanillin erhalten werden (auf 10. gr. Ausgangsmaterial 0,1-0,3 gr.), welches aber schmierig und braun gefærbt war.

Um eine Verseifung der Aether- und Estergruppen zu vermeiden, muss dem Elektrolyten Alkali zugesetzt werden. Die folgendenen Versuche wurden mit Kalilauge (in der Konzentration von 1-10 % varierend) als Zusatz zum Elektrolyten ausgeführt. Verseifung und Verharzung waren damit behoben. Die elektrochemische Oxydation nahm einen einheitlichen Verlauf. Der anodische Sauerstoff wirkte lediglich auf die Doppelbindung der aliphatischen Seitenkette ein, veranlasste aber wegen zu starker Alkalinitæt hauptsæchlich **Sæurebildung.** Ich erhielt vorzugsweise **Vanillinsæure,** aber nur wenig Vanillin. Um die Aldehydbildung günstiger zu gestalten, versuchte ich ein schwæcheres Alkali anzuwenden ; ich griff zur Soda und erhielt auf diese Weise eine sehr gute Ausbeute an Vanillin.

Versuch 70 : Der hier folgende Versuch ergab die beste Ausbeute an Vanillin.

Elektrolyse mit Diaphragma und Bleisuperoxydanode.

Anolyt : 200 cm^3 Wasser
20 gr. Soda (wæhrend der Elektrolyse muss man die Alkalinitæt kontrollieren und durch Zugabe von Soda aufrecht erhalten).
20 gr. isoeugenolschwefelsaures Kalium.

Katholyt : 10 % Sodalœsung.

Strom : Int. 1 Amp.

Dichte : 0,005 Amp.cm^2

Strommenge : 12,4 Amp. St. (für 20 gr. isoeugenolschwefelsaures Kalium berechnet sich **11,4** Amp. St.)

(20 gr. isoeugenolschwefelsaures Kaliumsalz entsprechen 11,6 gr. Isoeugenol).

Gesamtgewicht des reg. Oeles aus der Elektrolyse nach der Verseifung ..... 11 gr.

wovon :	**Vanillin**	4,5 gr.
	Vanillinsæure	2,4 gr.
	reg. Isoeugenol	2,5 gr.
	somit verbrauchtes Isoeugenol 11,6-2,5 =	9,1 gr.
	Destillationsrückstand	0,7 gr.

Stoffausbeute : 80,2 %
- **Vanillin :** 54,8 %
- Vanillinsæure : 25,4 %

Stromausbeute : 63,7 %
- **Vanillin :** 39,5 %
- **Vanillinsæure :** 24,2 %

Nach Beendigung der Elektrolyse wird zur Aufarbeitung des Versuchs die Anodenflüssigkeit mit Mineralsæure aufgekocht um den Schwefelsæureester zu spalten, und das Vanillin mit Hilfe von Natriumbisulfit vom unverænderten Isoeugenol und von Vanillinsæure getrennt.

Als Zusatz zum Elektrolyten wurden ferner noch angewandt und untersucht, Pottasche, Natriumbikarbonat und Borax ; ferner wurde das Natriumsalz der Isoeugenolschwefelsæure dargestellt und in sodaalkalischer Lœsung zur Oxydation verwendet ; doch standen alle diese Versuche dem obenstehenden in Bezug auf die Vanillinausbeute nach.

Zur Darstellung des eugenolschwefelsauren Natriums wurde in derselben Weise verfahren, wie **Verley** es für das Kaliumsalz getan hat, mit dem einzigen Unterschied, dass statt Kalilauge, Natronlauge angewendet wurde, um aus dem eugenol-schwefelsauren Pyridin, eugenol-schwefelsaures Natrium zu erhalten, welches in Wasser bedeutend leichter lœslich ist, als das Kaliumsalz. Die Umlagerung des Eugenol in das isoeugenol-schwefelsaure Natrium vollzieht sich leicht durch 2-stündiges Kochen mit 10 % Natronlauge.

Eugenolschwefelsaures Natrium Smp. = 172° unter Zersetzung
Isoeugenolschwefelsaures Natrium Smp. = 192° unter Zersetzung

—::—

Zusammenfassung der Resultate.

1.) Die elektrochemische Oxydation von **Isosafrol,** liefert Piperonal und Piperonylsæure, wenn mit alkalischem Elektrolyten, mit Diaphragma und bei erhœhter Temperatur gearbeitet wird, in einer Ausbeute von 52,94 % des oxydierten Isosafrols. Aber nur ca. 11 % des angewandten Isosafrols werden oxydiert, wæhrend der grœsste Teil unangegriffen bleibt, was mit seiner Schwerlœslichkeit und mit seiner Reaktionstrægheit zusammenhængt. Mit saurem Elektrolyten, wird sofort die Oxymethylengruppe verseift ; dies gibt dann Anlass zur Bildung von Harzen.

N. B. — Dieser Teil meiner Arbeit wird nicht gedruckt ; das Manuskript kann in der Anstalt für Anorganische Chemie eingesehen werden.

2.) Das **Anethol** wird in Suspension in neutralem, Glaubersalz enthaltendem Elektrolyten, am besten an Bleisuperoxydanode, glatt zu **Anisaldehyd** und **Anissæure** oxydiert mit einer **Stoffausbeute** von **77,78** %, wovon **52,43** % auf **Aldehyd** und **25,35** % auf **Sæure** fallen.

Die **Stromausbeute** betrægt **94,3** %.

3.) Das D. R. P. 92007, « Verfahren für die Darstellung von Vanillin durch elektrolytische Oxydation von Isoeugenol » (von Heyden) ist, so wie es dasteht, für eine elektrochemische Vanillindarstellung unbrauchbar. Nur Spuren von Vanillin sind durch den charakteristischen Geruch zu erkennen ; die Hauptmenge des Materials geht durch Verharzung verloren.

Nur unter bestimmten Versuchsbedingungen, die den im Patent als günstig angegebenen direkt zuwiderlaufen, næmlich unter Eiskühlung, erhielt ich kristallisiertes Vanillin in einer **Stoffausbeute** von gegen **15** %.

4.) Bei Oxydationsversuchen mit **Dihydroisoeugenol,** also mit gesættigter Seitenkette, erhielt ich mit Natriumbikarbonat als Elektrolysierflüssigkeit einen neuen Kœrper, das **Di-propylguajakol,** entstanden durch Kernverknüpfung. Seine Bildung deutet an, welcher Natur die unter 3) erwæhnten « Harze » sein dürften.

5.) Das Di-propylguajakol wird durch sein Acetat charakterisiert.

6.) Elektrolytische Oxydationsversuche mit **Methylisoeugenol** in schwach alkalischem Elektrolyten bei 70° Cls. geben in guter Ausbeute **Methylvanillin** und **Veratrumsæure.**

Stoffausbeute : 87,2 % { **Aldehyd** 74,5 % / **Sæure** 12,7 %

Stromausbeute: 45,3 %

7.) Der Grund für die ungenügende Ausbeute bei der Darstellung von Vanillin aus Isoeugenol auf elektrochemischem Wege wird aus 4) und 5) ersichtlich. Schuld an der Bildung von Brenzkatechinderivaten und von hochmolekularen Harzen, als ungünstige Begleiterscheinungen bei der Oxydation, trægt das freie Phenolhydroxyl des Isoeugenols. Um zu einem guten Resultat zu gelangen, muss das Phenolhydroxyl verstopft werden.

8.) Es hat sich gezeigt, dass das Kaliumsalz der Isoeugenolschwefelsæure in sodaalkalischer Lœsung an Bleisuperoxydanode leicht oxydiert wird zum Salz der Vanillinschwefelsæure, das durch blosses Erwærmen mit Mineralsæure zu Vanillin verseift werden kann.

Diese Untersuchungen ergaben eine brauchbare elektrochemische Vanillindarstellung.

Stoffausbeute : 80,2 % { **Vanillin :** 54,8 % / **Vanillinsæure :** 25,4 %

Stromausbeute für Vanillin 39,5 %

9.) Darstellung des Eugenolschwefelsauren Natriums :
Smp. = 172° unter Zersetzung
und des Isoeugenolschwefelsauren Natriums :
Smp. = 192° unter Zersetzung.

———::———

VITA

Ich, Arnold **Christen,** von Itingen (Baselland) wurde am 18. Mai 1899 als Sohn des Ingénieurs Alcides Christen und dessen Ehegattin Augustine, geb. Vanaverbeck in Mülhausen i/Els. geboren.

Daselbst besuchte ich die Obere Realschule bis Ostern 1914, worauf ich nach erfolgter Aufnahmeprüfung in die Obere Realschule nach Basel kam. Im Oktober 1918 erhielt ich das Maturitætszeugnis und immatrikulierte mich im folgenden Wintersemester an der Universitæt Basel, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Ich arbeitete zuerst in der Anorganischen Abteilung der Chemischen Anstalt bei Herrn Prof Dr. F. Fichter und bestand im Sommer 1920 das anorganische und physikalisch- chemische Vorexamen. Im darauffolgenden Wintersemester studierte ich an der Universitæt Genf, wo ich Gelegenheit hatte unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Pictet mit der organisch- præparativen Chemie vertraut zu werden. Im Frühjahr 1921 belegte ich, nach Basel zurückgekehrt, bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe, das organische Praktikum, um mein Kœnnen und Wissen zu vervollstændigen und im Herbst bestand ich das organische Vorexamen.

Darauf beschæftigte ich mich im elektrochemischen Laboratorium unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. F. Fichter mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit. Sie fand im Frühjahr 1924 ihren Abschluss.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten :

In Basel : St. Bauer, A. L. Bernouilli, F. Fichter, A. Hagenbach, J. Landmann, Th. Michels, P. Ruggli, H. Rupe, A. Senn, H. Veillon, H. Zickendraht.

In Genf : A. Pictet.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt; insbesondere gedenke ich hier meines hochverehrten Lehrers Herrn Prof. Dr. F. FICHTER und spreche ihm meinen bleibenden und wærmsten Dank aus, für seine Anregungen, Ratschlæge und das Wohlwollen, das er mir stets bewiesen hat.